

Detección de gas metano mediante espectroscopia de absorción óptica y algorítmica multilínea ILS

Methane detection using optical absorption spectroscopy and multiline ILS algorithms

A.M. Cubillas, O. M. Conde, C. Jáuregui, A. Cobo y J. M. López-Higuera

Grupo de Ingeniería Fotónica – Universidad de Cantabria. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y
de Telecomunicación . Av. Los Castros S/N. CP 39005 Santander, España
Email: ana@teisa.unican.es

RESUMEN:

En el presente artículo se presentan y discuten los resultados preliminares obtenidos al aplicar el algoritmo multilínea de calibración por regresión múltiple inversa (ILS) a la detección del gas metano usando espectroscopia de absorción por modulación en longitud de onda (WMS). Se han usado tres longitudes de onda en la banda de 1.66 μm para dicha calibración y los resultados obtenidos se han contrastado con los ofrecidos por el método de calibración más usual basado en regresión lineal para una única línea.

Palabras clave: Metano, Espectroscopia de absorción, Modulación por longitud de onda (WMS), Regresión Múltiple Inversa (ILS).

ABSTRACT:

In the present article, the preliminary results obtained with the multiline calibration algorithm Inverse Least Squares (ILS) applied to the detection of methane are presented and discussed. In order to achieve this goal, this algorithm is combined with wavelength modulation absorption spectroscopy (WMS). Three different wavelengths in the 1.66 μm band of methane have been used and the results obtained have been compared to the most usual single-line calibration method based on linear regression.

Key words: Methane, Absorption Spectroscopy, Wavelength Modulation Spectroscopy (WMS), Inverse Least Squares (ILS).

REFERENCIAS Y ENLACES

- [1] B. Culshaw, G. Stewart, F. Dong, C. Tandy y D. Moodie. "Fibre optic techniques for remote spectroscopic methane detection – from concept to system realisation" *Sensors and Actuators B* **51**, 25-37 (1998).
- [2] J.M. López-Higuera. *Handbook of Optical Fibre Sensing Technology*, John Wiley & Sons (2002).
- [3] K. Uehara y H. Tai. "Remote detection of methane with a 1.66 μm diode laser", *Applied Optics* **31**(6), 809-814 (1992).
- [4] T. Iseki, H. Tai y K. Kimura. "A portable remote methane sensor using a tunable diode laser" *Measurement Science and Technology* **11**(6), 594-602 (2000).
- [5] P. Kluczynski, J. Gustafsson, A. M. Lindberg, O. Axner. "Wavelength modulation absorption spectrometry – an extensive scrutiny of the generation of signals" *Spectrochimica Acta Part B* **56**, 1277-1354 (2001).
- [6] J. A. Silver y D. J. Kane. "Diode laser measurements of concentration and temperature in microgravity combustion" *Meas. Sci. Technol.* **10**, 845-852 (1999).

- [7] J.T.C. Liu. "Near-Infrared Diode Laser Absorption Diagnostics for Temperature and Species in Engines", PhD Thesis, Stanford University (2004).
 - [8] J. Reid y D. Labrie. "Second-harmonic detection with tunable diode lasers – comparison of experiment and theory" *Appl. Phys. B.* **26**, 203-210 (1981).
 - [9] W. Jin, Y. Z. Xu, M. S. Demoran y G. Stewart. "Investigation of interferometric noise in fiber-optic gas sensors with use of wavelength modulation spectroscopy", *Applied Optics* **36**(28), 7239-7246 (1997).
 - [10] T. Iseki. "LasermethaneTM – A Portable Remote Methane Detector" Int. Gas Research Conference, Nov.1-4 2004, Vancouver, Canada.
 - [11] J. Workman y A. Springsteen, *Applied Spectroscopy: A Compact Reference for Practitioners*, Academic Press, San Diego (1998).
 - [12] M. Porcel García. "Aplicación de técnicas quimiométricas para el desarrollo de nuevos métodos cinético-espectrofotométricos de análisis", Tesis, Universidad Autónoma de Barcelona (2001).
-

1.- Introducción

El metano (CH_4) es un gas extremadamente inflamable y asfixiante que se encuentra con facilidad en la naturaleza, por lo que se hace necesario desarrollar sistemas que permitan su medida para asegurar que su concentración no supera los límites permisibles. Es por eso que la detección del metano cobra especial relevancia en el monitorizado por motivos de seguridad en aplicaciones industriales como plantas químicas o minas, así como en aplicaciones ambientales como plantas de tratamiento del agua o vertederos [1,2].

Para las aplicaciones anteriormente descritas, comúnmente se han usado detectores de gases convencionales como sensores electrolíticos o catalíticos, sin embargo, éstos no son capaces de detectar remotamente. Además, los sensores convencionales no pueden distinguir el metano de otras especies químicas. [3].

Los sensores ópticos de gases basados en la absorción de luz son los apropiados para realizar sensado remoto contando además con las ventajas de ser inmunes a los campos electromagnéticos, proporcionar alta sensibilidad, rápida respuesta y gran selectividad molecular. [4]

Actualmente, se han desarrollado pocos sistemas que hagan uso de la espectroscopia de absorción [2], por lo que en la actualidad se están desarrollando investigaciones que apliquen esta técnica no sólo en la industria y medioambiente, sino también en biomedicina.

En este artículo se hará un estudio de la espectroscopia de absorción basada en modulación de longitud de onda aplicada al gas metano y las ventajas que tiene usar algoritmos multilínea como el de calibración lineal múltiple inversa (ILS) para la detección del mismo. El objeto final de este estudio es poder aplicar estas técnicas en el desarrollo de un sistema sensor portátil.

2.- Espectro de absorción del metano a 1.66 μm

Para lograr una alta sensibilidad en la detección es deseable contar con líneas de absorción lo más intensas posibles.

El metano, al igual que la mayoría de las especies de interés (como el dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, etc.), presenta sus principales bandas de absorción en la región del infrarrojo medio, en las longitudes de onda de 3 a 10 μm . En esta región, las intensidades de las líneas de absorción suelen ser bastante altas, del orden de 100 a 1000 veces superiores a las líneas provenientes de armónicos que caracterizan el espectro del infrarrojo cercano. Esta diferencia en los niveles de intensidades parece indicar que la detección en el infrarrojo medio es más eficiente que la del infrarrojo cercano. Sin embargo, existen otros aspectos a tener en cuenta que inclinan la balanza a favor de las detecciones en el infrarrojo cercano. [1,2]

En la actualidad, resulta complicado el obtener diodos láseres con longitudes de onda superiores a 2 μm que operen a temperatura ambiente. Además, debido al auge de las comunicaciones por fibra, existen en el mercado láseres de bajo coste y alta potencia de emisión, trabajando a temperatura ambiente y en los rangos de emisión propios de las ventanas típicas de comunicaciones de las fibras ópticas.

Si se tiene en cuenta que el principal objetivo de la espectroscopia de absorción es detectar la mayor densidad de potencia espectral posible, y que ésta es debido tanto a la fuente de luz como a la líneas que caracterizan el espectro del gas objeto, la menor intensidad de la línea en el infrarrojo cercano queda altamente compensada por la potencia de emisión de los láseres comerciales. Es por esto que la mayoría de los estudios recientes que se están haciendo sobre sensado de gases están encaminados a la detección de los mismos en el infrarrojo cercano.

El espectro del metano está compuesto por dos fuertes bandas, o grupos de líneas de absorción, centradas en $3.3 \mu\text{m}$ (ν_3) y $7.6 \mu\text{m}$ (ν_4). La banda más fuerte del metano por debajo de las $2\mu\text{m}$ es la denominada $2\nu_3$, cuyo centro está localizado en $1.665 \mu\text{m}$. Dentro de esa banda existen dos ramas, la R (entre 1.637 y $1.654 \mu\text{m}$), y la rama Q (1.665 a $1.667 \mu\text{m}$), ésta última compuesta por multitud de líneas, que será la banda que se utilizará en este trabajo y que se muestra en la Figura 1. En ella se puede observar una línea de intensidad alrededor de 1666 nm que destaca sobre el resto. Esta línea, denominada Q(6) y que ha sido ampliamente usada en sensores de metano, se encuentra centrada en 1665.961 nm (6002.6 cm^{-1} en números de onda).

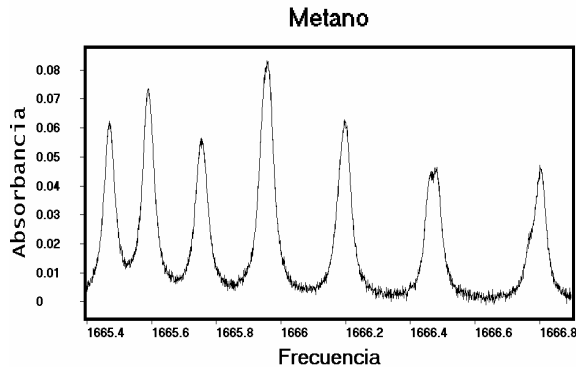


Fig. 1: Banda Q del espectro del metano

En el presente artículo, usaremos un método multilínea para calibrar el sistema de medida, así que utilizaremos tres longitudes de onda para mejorar la fiabilidad de la detección, concretamente las líneas centradas en 1665.961 nm , 1666.201 nm y 1666.483 nm .

3.- Modulación por longitud de onda (WMS)

3.a.- Espectroscopia de absorción directa. Ley de Beer – Lambert

La absorción de luz por un gas está gobernada por la relación de Beer-Lambert. Dicha ley expone que cuando la luz de una fuente de banda estrecha atraviesa un medio gaseoso, una cierta fracción de la luz será absorbida siempre que la longitud de onda de esa luz se corresponda con una transición de cualquiera de las especies que lo componen. La potencia de la luz transmitida a través del medio absorbente, I , puede relacionarse con la potencia que se inyecta al medio, I_0 , mediante la ley de Beer [5].

$$I = I_0 e^{-k'bc} \quad (1)$$

donde c representa la concentración de la especie, b es la longitud del camino óptico y k' el coeficiente de absorción del gas.

En espectrometría de absorción, sin embargo, es más habitual considerar la absorbancia A , que se define como $-\text{Log}(I/I_0)$, denominándose

transmitancia al cociente entre I e I_0 . La razón es que la absorbancia sigue una relación lineal con la concentración de la especie analizada, tal como se puede ver al aplicar la definición a la ecuación anterior:

$$A \equiv -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log(e)k'bc = 0.434k'bc = abc \quad (2)$$

siendo a el factor de absortividad y definiéndose como $a \equiv 0.434k'$.

Las unidades usadas para medir la absorbancia son unidades de absorbancia (UA) o “absorbance unit” (AU).

3.b. Modulación por longitud de onda (WMS)

Aunque la espectroscopia de absorción directa presenta como ventaja su facilidad de uso, la sensibilidad que con ella se obtiene es inferior a otras técnicas como la que aquí se introduce.

La espectroscopia de modulación por longitud de onda (Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS) consigue mejores sensibilidades al desplazar el ancho de banda de detección desde continua, donde las medidas están limitadas por ruido de exceso ($1/f$), a frecuencias donde el ruido de disparo del detector introducido por el láser es el único factor limitante. Esta técnica de modulación se basa en la facilidad con que los diodos láser pueden ser modulados. [6]

Un estudio detallado de la teoría de espectroscopia por modulación en longitud de onda puede consultarse en [5], y aquí sólo se mencionan sus principales características.

Aplicando una pequeña modulación sinusoidal (con una frecuencia de modulación f_m) a la corriente de inyección de un diodo láser, se obtienen las siguientes ecuaciones para la frecuencia instantánea del láser $\nu(t)$ y la intensidad de salida $I_o(t)$:

$$\nu(t) = \bar{\nu} + \nu_o \cos(2\pi f_m t) \quad (3)$$

$$I_o(t) = \bar{I}_o + i_o \cos(2\pi f_m t + \Psi) \quad (4)$$

con Ψ el desplazamiento en fase entre la intensidad de modulación y la modulación de la longitud de onda, mientras que ν_o e i_o son las amplitudes de modulación en torno a $\bar{\nu}$ e \bar{I}_o , respectivamente[7].

Habitualmente, se suele medir el 2º armónico de la señal detectada por el amplificador lock-in, tras ser absorbida por el gas a estudio, puesto que éste contiene la mayor parte de la información de la señal WMS y además, reduce significativamente los offsets y líneas de base que componen la señal detectada.

Para mejorar la sensibilidad del método es importante fijar correctamente el parámetro m , el índice de modulación, que se define como

$$m = \frac{\nu_o}{\Delta\nu} \quad (5)$$

siendo $\Delta\nu$ la anchura mitad a altura mitad (HWHM) de la línea de absorción. Teniendo en cuenta que las líneas de absorción de un gas en condiciones de

presión atmosférica son Lorentzianas, el valor óptimo del parámetro m debe ser $m \sim 2.2$ para lograr que la señal del segundo armónico sea lo mayor posible [8].

Además, es importante eliminar la dependencia de las fluctuaciones de la intensidad del láser en la medida, por lo que es habitual dividir el valor del segundo armónico por el primero [9,10]. Esta metodología será la usada en los trabajos experimentales de esta comunicación

4.- Método de calibración por regresión lineal múltiple inversa (ILS)

Para la calibración del sistema sensor de gases se ha usado el método de Regresión Lineal Múltiple Inversa (ILS, Inverse Least Squares). Este método se basa en la ecuación inversa de Beer- Lambert, que recoloca la ecuación (2) extendida para incluir múltiples longitudes de onda, de tal modo que la concentración sea función de la absorbancia. La ecuación resultante es [11,12]:

$$C = A_{\lambda} \cdot P + E \quad (6)$$

siendo C la matriz de concentraciones con dimensiones $m \times p$, A_{λ} la matriz $m \times k$ de absorbancias, P la matriz $k \times p$ de regresores desconocida que se pretende calcular y E la matriz de residuales aleatorios de las concentraciones, con dimensión $m \times p$. Por otro lado, m se corresponde con el número de muestras de calibración, p con el número especies químicas presentes en la mezcla que se desean detectar y k , el número de longitudes de onda que se usarán para el calibrado ($k \geq p$).

Gracias a esa pequeña variación, se obtiene una ecuación donde la concentración actúa como variable dependiente, mientras que los valores espectrales de absorbancia registrados a distintas longitudes de onda son las variables independientes. Este método presenta las ventajas de poder obtener las concentraciones de mezclas muy complejas relativamente rápido. Sin embargo, tiene la limitación de que necesita un número de muestras mayor que el número de variables, por lo que el modelo se restringe a unas pocas longitudes de onda.

Para calcular la matriz de regresores P , se asume que el error se produce en las concentraciones, y por tanto, se minimiza el cuadrado de los errores en las concentraciones. De ese modo, la solución de la ecuación anterior es

$$\hat{P} = (A_{\lambda}^T \cdot A_{\lambda})^{-1} \cdot A_{\lambda}^T \cdot C \quad (7)$$

Para obtener, posteriormente, el valor estimado de concentración, se utilizará la siguiente fórmula:

$$\hat{C} = A_{med,\lambda 1} \cdot \hat{P}_{\lambda 1} + A_{med,\lambda 2} \cdot \hat{P}_{\lambda 2} + A_{med,\lambda 3} \cdot \hat{P}_{\lambda 3} \quad (8)$$

5.- Montaje experimental y resultados

5.a.- Montaje experimental

El montaje experimental, mostrado en la Figura 2, está compuesto por un láser DFB Thomson H-954, con longitud de onda central de 1666 nm y anchura espectral de 0.1 nm, controlado en temperatura e intensidad por un controlador ILX LDC-3742B. Este láser se caracteriza por tener una curva de variación de la longitud de onda con la temperatura e intensidad, de la siguiente forma:

$$\lambda(nm) = 1663.932 + 0.104415T(^{\circ}C) + 0.0068I(mA) \quad (9)$$

De ese modo, modificando la temperatura y la intensidad será posible barrer las tres líneas de absorción que se usarán para la calibración.

Además, el sistema cuenta con dos amplificadores Lock-in. El primero de ellos, modelo SR850, se usará para medir el segundo armónico y se encargará de proporcionar la amplitud de modulación al láser, mientras que el segundo, modelo Femto LIA-BV-150, ha sido desarrollado en el grupo para medir el primer armónico.

La intensidad modulada del láser atravesará una celda OFR, modelo FFBL-S-1550-X, de 7 cm de longitud, y será detectada por un detector de Thorlabs PDA400. La señal resultante será la entrada de los amplificadores Lock-in.

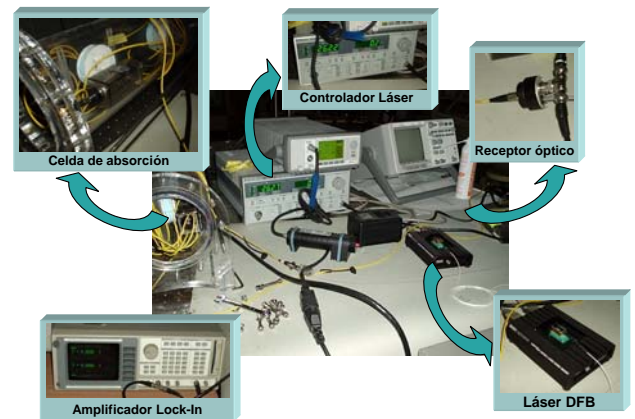


Fig. 2: Montaje experimental del sistema de medida

5.b.- Resultados

Para calibrar el sistema sensor de gases, se han utilizado cuatro concentraciones de metano, concretamente, 2.5%, 1%, 0.5% y 0.1%, comprobándose que éste último valor es el límite alcanzable por esta configuración específica de la celda sensora.

Para cada concentración, se han realizado tres medidas distintas, que conformarán los datos de entrada del método ILS.

De ese modo, se ha desarrollado un programa en Matlab que localiza las líneas de absorción y genera los coeficientes de regresión del algoritmo, P , a partir del cociente del segundo armónico y el primer armónico.

En este caso, el valor de los coeficientes P obtenidos por el programa fue:

$$P = \begin{pmatrix} 128.208 \\ 97.295 \\ 162.863 \end{pmatrix}$$

Después de realizar el proceso de calibración, el sistema ya está preparado para calcular la concentración de metano de una muestra desconocida, a partir de los valores de absorbancia de las tres líneas de absorción escogidas.

Los resultados que se obtendrían de aplicar este método para una serie de medidas con concentraciones entre 2.5 % y 0.1% se muestran en la figura 3:

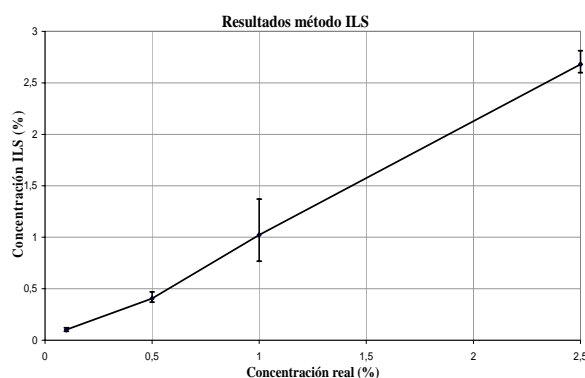


Figura 3: Resultados de aplicar el método ILS

A continuación, se ha comparado este método con el método convencional de regresión lineal para una única línea de absorción, concretamente la denominada Q(6), comprobando que el método ILS proporciona resultados más fiables puesto que es capaz de sobreponerse mejor a las pérdidas del sistema.

En la siguiente figura se comparan los resultados obtenidos con ambos algoritmos.

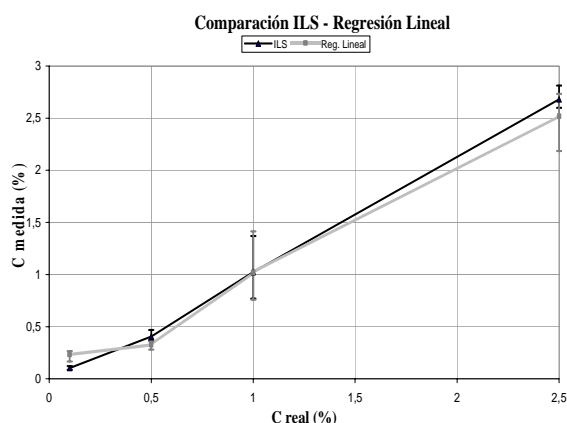


Figura 4: Comparación entre método ILS y regresión lineal

Como puede verse, el método multilínea ILS calcula mejor los valores de concentración de las muestras presentando menor variabilidad en los resultados que la regresión lineal para una única línea de absorción.

Posteriormente a la calibración del sistema, se comprobó que las medidas realizadas tenían una relación señal a ruido muy pobre debido a la existencia de ruido interferométrico en la cavidad, que enmascaraba las señales medidas. Por eso, existe esa dispersión en los valores de concentración calculados que pretende ser solventada en un futuro cercano y que incidirá en una mejora sensible de las características del sensor.

Conclusión

En el estudio aquí realizado se han presentado los resultados preliminares de aplicar el algoritmo ILS a la detección del metano usando espectroscopia de absorción con modulación en longitud de onda. Se han comprobado las bondades de usar este método multilínea, frente a la detección de una única línea espectral usando regresión lineal.

Sin embargo, la presencia de ruido interferométrico, detectado durante la redacción de este artículo, ha provocado que los resultados aquí mostrados incluyan un nivel de ruido, dando lugar a una relación señal a ruido que es muy mejorable.

Debido a este hecho, las líneas de investigación futuras estarán destinadas a modificar el set-up para eliminar los problemas ya comentados.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a los medios aportados por los proyectos TIC'2002-01259 y TEC'2004-05936-C02-02 de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología.